

PRODUCTION OF DIALKYL CARBONATE

Patent Number: JP6239806

Publication date: 1994-08-30

Inventor(s): URANO YOSHIAKI; others: 03

Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD

Requested Patent: ☐ JP6239806

Application Number: JP19930029415 19930218

Priority Number(s):

IPC Classification: C07C69/96; B01J23/06; C07C68/06

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To efficiently produce an industrially important dialkyl carbonate by subjecting an alkyl carbonate and an alcohol to a transesterification reaction in the presence of a solid catalyst containing zinc oxide as active ingredient and excellent in the catalytic activity and durability.

CONSTITUTION:An alkylene carbonate of formula I ($R<1>-R<4>$ are H, alkyl, alkenyl, aryl, cycloalkyl, alkoxyalkyl, alkoxy) and an alcohol of formula II ($R<5>$ is 1-20C alkyl, alkenyl, arylalkyl, cycloalkyl, alkoxyalkyl) are subjected to a transesterification reaction to produce a dialkyl carbonate of formula III. Therein, zinc oxide is used as a catalyst. Porous zinc oxide having a large specific surface area of 10-300m²/g is preferably used as the zinc oxide catalyst. The catalyst enables the fast progress of the transesterification, and the separation of the catalyst from the reaction solution is easy because the catalyst is insoluble in the reaction solution. The dialkyl carbonate is useful as a solvent, a gasoline additive, a highly safe and easily handleable carbonating agent, or an alkylating agent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



1. 2.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-239806

(43) 公開日 平成6年(1994)8月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/96		Z 9279-4H		
B 0 1 J 23/06		X 8017-4G		
C 0 7 C 68/06		A 9279-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

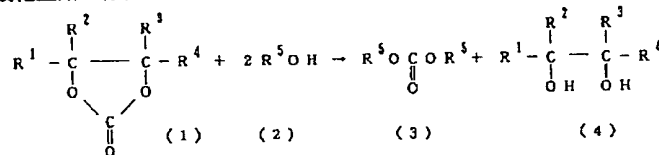
(21) 出願番号	特願平5-29415	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)2月18日	(72) 発明者	浦野 好明 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒川崎研究所内
		(72) 発明者	桐敷 賢 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒川崎研究所内
		(72) 発明者	恩田 義幸 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒川崎研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ジアルキルカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 工業的に有利にアルキレンカーボネートとアルコールとをエステル交換反応させてジアルキルカーボネートを製造する。

【構成】 触媒として酸化亜鉛の存在下、一般式 (1) *



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシシクロアルキル基を示し、R⁵は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシアルキル基を示す)

*で示されるアルキレンカーボネートと一般式 (2) で示されるアルコールとをエステル交換反応させて一般式 (3) で示されるジアルキルカーボネートを製造する。

【化1】

【効果】 触媒活性が優れ、エステル交換反応が速やかに進行し、反応後、触媒が容易に分離できてジアルキル

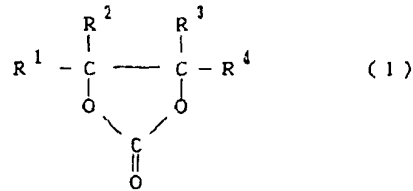
カーボネートの分離・精製が効率よくできる。

【特許請求の範囲】

* 【化1】

【請求項1】 一般式(1)

*



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を示す)

で示されるアルキレンカーボネートと一般式(2) ※ ※ 【化2】



(式中、 R^5 は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシアルキル基を示す)

で示されるアルコールとをエステル交換反応させ、一般式(3)

★ 【0001】

【化3】



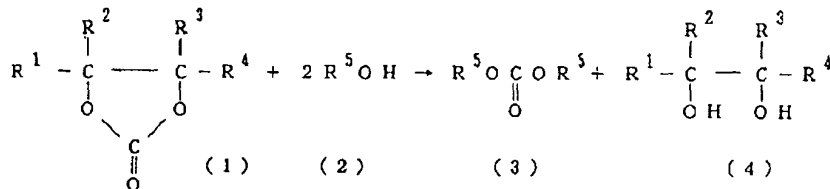
(式中、 R^5 は前記と同じである)

で示されるジアルキルカーボネートを製造する方法において、酸化亜鉛を触媒活性成分として含む触媒を用いることを特徴とするジアルキルカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

★

【化4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基またはアルコキシ基を示し、 R^5 は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシアルキル基を示す)

【0003】ジアルキルカーボネートは溶剤、ガソリン添加剤などへの利用の他、毒性の強いホスゲンやジメチル硫酸などの代替となる安全性が高く取扱易いカーボネート化剤、アルキル化剤として今後需要の伸びが見込まれる化合物である。

【0004】

【従来の技術】ジアルキルカーボネートの製造法としては、アルキレンカーボネートとアルコールをエステル交換反応させる方法が種々提案されている。その基本となる技術はエステル交換触媒にあり、均一系触媒と不均一系触媒に分類される。

【0005】均一系触媒としては、例えば、アルカリ金属またはアルカリ金属誘導体(米国特許第3642858号、特公昭61-16267号)、第3級脂肪族アミン(特公昭59-28542号)、アルキル錫アルコキサイド(特公昭56-40708号)、亜鉛、アルミニウム、チタンのアルコキサイド(特公昭60-22697号)、タリウム化合物(特公昭60-27658号)、ルイス酸と含窒素有機塩基の複合物(特公昭60-22698号)、ホスフィン化合物(特公昭61-4381号)、4級ホスホニウム塩(特開昭56-10144号)、第V族元素含有ルイス塩基およびエポキシイ

ドまたは環状アミジン（特開昭59-106436号）などが提案されている。

【0006】これら、均一系触媒を用いる方法では、少量の添加量で高い触媒活性を得ることができる長所があるが、反応液から触媒を分離するのが困難である。このエステル交換反応は平衡反応であり、触媒の存在下に反応液を蒸留して目的のジアルキルカーボネートを分離しようとすると、蒸留中に平衡がずれて逆反応が起こって一旦生成したジアルキルカーボネートがアルキレンカーボネートに戻る。また、触媒が存在するために、分解、重合反応などが併発して精製工程での効率が悪く、プロセス上好ましくなかった。

【0007】一方、不均一系触媒の場合は、反応液から触媒を分離するのが容易であり、均一系触媒にみられる上記問題点は解決される。

【0008】不均一系触媒としてイオン交換樹脂、特に第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換樹脂を用いる方法が提案されている（特開昭64-31737号、特開昭63-238043号）。これらの方法は比較的高い触媒活性を発現するが、工業的に利用するには耐熱性、耐久性に問題があり、とくに、高温条件で第4級アンモニウム基から含窒素化合物の分解がおり、触媒成分が反応液中に溶解するなど問題があった。

【0009】また、不均一系触媒として、シリカ-チタニア固体酸（特公昭61-5467号）；アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の珪酸塩担持シリカ、アンモニウム交換ゼオライト（特開昭64-31737号）；ジルコニウム、チタン、スズの酸化物（特開昭63-41432号）；鉛化合物（特開平4-9356号）などの無機固体触媒を用いる方法も提案されている。これらの方法は全般的に触媒活性が低く実用には適応しがたいものであった。

【0010】更に、近年、不均一系触媒としてMgOとAl₂O₃とを含有するハイドロタルサイト化合物を用いる方法（特開平3-43354号）や酸化マグネシウムを10～90%含有した複合酸化物を用いる方法（Mg：Al＝3：1の原子比からなる複合酸化物触媒）（欧州特許公開第478073号）が提案されている。これらの方法は上記の方法よりは触媒活性が改善されてはいるものの、未だ満足のいくものではなく、エステル交換反応が平衡に達するまでに長時間を要したり、高い反応温度を必要とするなどなお問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルキレンカーボネートとアルコールとをエステル交換反応させてジアルキルカーボネートを製造する方法において、前記従来技術がかかえる問題を解決し、触媒活性と耐久性に優れた固体触媒を用いて工業的に有利にジアルキルカーボネートを製造する方法を提供することにあ

る。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アルキレンカーボネートとアルコールとをエステル交換反応させてジアルキルカーボネートを製造する方法について鋭意検討を行った結果、触媒として酸化亜鉛を用いることにより前記目的が達成されることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、触媒の存在下、前記一般式（1）で示されるアルキレンカーボネートと一般式（2）で示されるアルコールとをエステル交換反応させる一般式（3）で示されるジアルキルカーボネートの製造方法において、酸化亜鉛を触媒活性成分として含む触媒を用いることを要旨とするジアルキルカーボネートの製造方法である。以下に本発明を詳しく説明する。

【0014】本発明において原料として用いられる一般式（1）で示されるアルキレンカーボネートは、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、スチレンカーボネート、3-メトキシ-1, 2-プロピレンカーボネート、3-エトキシ-1, 2-プロピレンカーボネートなどが挙げられ、これらの混合物であっても差し支えない。これらの中でも、工業的に容易に入手できること、副生する一般式（4）で示されるアルキレングリコールの利用価値が高いことから、主としてエチレンカーボネートあるいはプロピレンカーボネートが工業的に有用である。

【0015】本発明においてもう一方の原料として用いられる一般式（2）で示されるアルコールは、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられ、これらの混合物であっても差し支えない。これらの中でも、製造されるジアルキルカーボネートとしてジメチルカーボネートの需要が大きいことから、メチルアルコールが工業的に有用である。

【0016】これら原料のアルキレンカーボネートおよびアルコールの組み合わせにより、前記反応式に従って一般式（3）で示されるジアルキルカーボネートおよび

般式(4)で示されるアルキレングリコールが生成する。

【0017】本発明においては、触媒は酸化亜鉛を触媒活性成分として含むものである。その触媒活性成分は酸化亜鉛のみからなるものだけでなく、それに酸化亜鉛以外の化合物を含有したものも含んでいる。本発明で用いる酸化亜鉛は、一般的な方法により製造されたものでよい。酸化亜鉛を製造するには、例えば金属亜鉛を燃焼させる方法、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、ヒドロキソ炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、酢酸亜鉛、蓚酸亜鉛などの亜鉛塩を空气中で焼成する方法などが用いられる。また、亜鉛塩水溶液に水酸化アルカリを添加したり、アルコキシ亜鉛やアルキル亜鉛の溶液を加水分解して得られる水酸化亜鉛の沈澱を焼成する方法も好ましく用いられる。さらに、一般的に工業用途で販売されている酸化亜鉛を利用することもできる。

【0018】本発明に用いる酸化亜鉛は、多孔質で比表面積の大きなものが高触媒活性を得られるので好ましい。比表面積は通常 $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の酸化亜鉛が用いられる。比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合十分な触媒活性が得られないため好ましくない。また、比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、触媒の強度が低下し、耐久性の面で問題が生じるため好ましくない。

【0019】本発明に用いる酸化亜鉛は、触媒として使用する前に炭酸ガスや水分などの表面吸着物を除去する目的で、窒素などの不活性ガス気流中で加熱処理することにより活性化することが好ましい。その際の処理温度は $100^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲である。処理温度が 100°C 未満では吸着物質の脱着が不十分となるため好ましくない。また、処理温度が 1000°C を越える範囲は、酸化亜鉛の表面積が減少したり昇華したりするため好ましくない。活性化処理の時間は表面吸着物の量や処理温度により左右されるため特に限定されるものではないが通常 $1 \sim 100$ 時間の範囲である。

【0020】本発明において、触媒として用いる酸化亜鉛の形状には特に制限はないが、反応時の通液性や反応後の触媒分離を容易にするため、成形されていることが望ましい。その形態は、 $100 \mu\text{m}$ 程度の微粉末でも、造粒、打錠などの一般的な方法で成型したものでも使用できる。

【0021】本発明に用いる触媒を調製するにあたって、適当なバインダーを用いることもできる。バインダーは酸化亜鉛を結合させ触媒の機械的強度を増強させる目的で用いられるものであり、本発明に係わる反応を阻害したり酸化亜鉛の触媒活性を阻害したりしないものであれば無機物あるいは有機物いずれでもよい。また、バインダーは反応に対して触媒活性がある程度発現するものでも特に制限はない。本発明に用いられるバインダー

の具体例としては、シリカゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル、有機ポリマーなどが挙げられる。

【0022】本発明に用いる触媒を調製するにあたって、適当な担体を用いることもできる。担体はその表面に酸化亜鉛を分散させて高表面積の触媒としたり触媒の機械的強度を高めたりする目的で用いられる。担体は反応を阻害したり酸化亜鉛の触媒活性を阻害したりしないものであれば特に制限はなく、反応に対して触媒活性がある程度発現するものでもよい。本発明に用いられる担体の具体例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカーアルミナ、ジルコニア-チタニア、シリカ-ジルコニア、アルミナ-チタニア、シリカ-チタニア、アルミナ-ジルコニアなどの無機担体；カオリナイト族のカオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、クリソタイル、リザーダイト、アメサイトなどやスメクタイト族のモンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなど、雲母族の白雲母、パラゴナイト、金雲母、黒雲母、レピドライトなど、ハイドロタルサイト、タルクなどの粘土鉱物；などが挙げられる。

【0023】本発明において原料として用いるアルキレンカーボネートとアルコールの組成比は理論的にはモル比で2であるが、特に限定されるのではなく製造プロセスに併せて広い範囲で用いることができる。当該反応は平衡反応であるため、一般的にはアルキレンカーボネートの転化率を向上するためにアルコールの比率を上げることが好ましく、通常アルキレンカーボネートとアルコールのモル比は $1 \sim 20$ 、より好ましくは $2 \sim 10$ の範囲である。

【0024】本発明において、反応温度は原料の種類や触媒の活性により適応範囲が異なるが、一般的には $30 \sim 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲である。

【0025】その際、圧力は反応液の蒸気圧により規定されるものであり、特に制限はなく、エステル交換反応への影響は少ない。

【0026】本発明において、触媒の存在下アルキレンカーボネートとアルコールをエステル交換反応させる方法としては、回分式反応でも流通式反応でもよく、特に限定されるものではない。

【0027】回分式反応をおこなう場合の触媒の使用量は、原料に対して $0.1 \sim 30$ 重量%、より好ましくは $1 \sim 15$ 重量%の範囲である。回分式反応機内に、本発明の触媒、および原料を所定量充填し、所定温度で攪拌を伴いながらエステル交換反応することにより、目的とするジアルキルカーボネートを含む反応液混合物が得られる。その際反応時間は反応温度と触媒使用量により異なるが、一般的には $0.1 \sim 100$ 時間、より好ましくは $1 \sim 30$ 時間の範囲が用いられる。こうして得られた触媒を含む反応液から触媒は濾過、遠心分離などの方法

により容易に分離でき、触媒を分離した反応液からジアルキルカーボネートや副生するアルキレングリコール、未反応のアルキレンカーボネートやアルコールを一般的には蒸留により、場合により抽出や再結晶などの方法により回収することができる。

【0028】流通式反応を行う場合には、固定床式、流動床式、攪拌槽式いずれの方式でも用いることができる。この際の通液条件は、触媒に対する液時空間速度(LHSV)で表すと、0.1~50 hr⁻¹、より好ましくは0.2~10 hr⁻¹の範囲を用いることができる。

【0029】

【発明の効果】本発明の方法により、アルキレンカーボネートとアルコールからジアルキルカーボネートへのエステル交換反応が速やかに進行し、かつ触媒の酸化亜鉛*

アルキレンカーボネート転化率(モル%)

$$= \left(1 - \frac{\text{回収されたアルキレンカーボネートのモル数}}{\text{供給したアルキレンカーボネートのモル数}} \right) \times 100$$

アルコール転化率(モル%)

$$= \left(1 - \frac{\text{回収したアルコールのモル数}}{\text{供給したアルコールのモル数}} \right) \times 100$$

ジアルキルカーボネート収率(モル%)

$$= \frac{\text{生成したジアルキルカーボネートのモル数}}{\text{供給したアルキレンカーボネートのモル数}} \times 100$$

アルキレングリコール収率(モル%)

$$= \frac{\text{生成したアルキレングリコールのモル数}}{\text{供給したアルキレンカーボネートのモル数}} \times 100$$

【0033】

【実施例1】硝酸亜鉛6水和物74.4gを水500gに溶解し硝酸亜鉛水溶液を得た。攪拌下、硝酸亜鉛水溶液に25重量%アンモニア水溶液50gを2時間に渡り滴下し5時間攪拌し白色のスラリーを得た。このスラリーの固形分を濾別し、純水で濾液pHが中性になるまで十分洗浄し水酸化亜鉛の含水物を得た。こうして得られた水酸化亜鉛を空气中で105℃の条件下乾燥した後、空气中で500℃の条件下5時間、引き続き素空中で500℃の条件下5時間焼成し酸化亜鉛を得、触媒(1)とした。この触媒は比表面積35m²/gであった。

【0034】攪拌器、温度計を取り付けたオートクレーブにエチレンカーボネート1モル(88g)、メチルアルコール2モル(64g)、触媒(1)15.2g(反応液の10重量%)を仕込んで加熱し、反応温度100℃で2.5時間エステル交換反応を行った。反応後反応液を採取して高速液体クロマトグラフにより反応液組成を分析した。その結果を表1に示した。

【0035】

*が反応液に不溶であることから、反応液と触媒の分離が容易であり、均一系触媒でみられる蒸留工程での残存触媒による逆反応、分解、重合反応などによる収率低下を防止できる。従って、工業的に重要なジアルキルカーボネートを効率的に生産でき、産業の発展に貢献するものである。

【0030】

【実施例】次に本発明について実施例および比較例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。

【0031】なお、実施例中の転化率、収率は以下の式により求めたものである。

【0032】

【数1】

【実施例2】実施例1において硝酸亜鉛6水和物74.4gに加えて硝酸マグネシウム6水和物を6.8g添加した以外は実施例1と同様の方法により触媒を調製し、酸化マグネシウムを5重量%含有する酸化亜鉛を得、触媒(2)とした。この触媒は比表面積37m²/gであった。

【0036】触媒(2)を用い実施例1と同様の方法によりエステル交換反応を行った。その結果を表1に示した。

【0037】

【比較例1】触媒としてハイドロタルサイト化合物(組成式:Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O)を用いた以外は実施例1と同様にしてエステル交換反応および分析を行った。なお、この触媒は比表面積88m²/gであった。

【0038】分析結果を表1に示した。

【0039】

【表1】

	触 媒	転化率 (wt%)		収率 (wt%)	
		EC	MeOH	EG	DMC
実施例 1	触媒 (1)	59	45	30	32
実施例 2	触媒 (2)	59	45	30	32
比較例 1	ハイドロタルサイト	49	32	15	16

EC : エチレンカーボネート

MeOH : メチルアルコール

EG : エチレングリコール

DMC : ジメチルカーボネート

【0040】

【実施例 3】 硝酸亜鉛 6 水和物 5.48 g を水 11.3 g に溶解し硝酸亜鉛水溶液を得た。この硝酸亜鉛水溶液をシリカゲル（富士デヴィソン製 CARIACT-30）15.0 g に含浸し、攪拌下 60℃ の条件で予備乾燥しさらに空気中 105℃ の条件下乾燥した。その後空気中で 500℃ の条件下 5 時間、引き続き窒素中で 500℃ の条件下 5 時間焼成しシリカゲルを担体とする酸化亜鉛を得、触媒 (3) とした。この担持型触媒の酸化亜鉛担持量は 10 重量%、比表面積は 98 m²/g であった。

* 【0041】 触媒 (3) 10 ml を管型反応管（内径 10 mm 長さ 150 mm）に充填し、エチレンカーボネート/メチルアルコール=1/2 (mol/mol) からなる原料を定量ポンプにより時空間速度 1 h⁻¹ の速度で通液した。次いで圧力を 10 Kg/cm² に設定し、管型反応管を 100℃ の油浴に浸漬し反応を開始した。反応液を経時的に採取して高速液体クロマトグラフにより反応液組成を分析した。その結果を表 2 に示した。

【0042】

【表 2】

*

経過時間 (Hr)	転化率 (wt%)		収率 (wt%)	
	EC	MeOH	EG	DMC
5	59	45	30	32
100	59	45	30	32
1000	59	45	30	32

【0043】

【実施例 4】 実施例 3 の反応において、時空間速度を 3 h⁻¹、圧力を 15 Kg/cm²、管型反応管を 140℃ の油浴に浸漬した以外は実施例 3 と同様の方法により反

40 応を行った結果を表 3 に示す。

【0044】

【表 3】

11

12

時間	転化率 (mol%)		収率 (mol%)	
	EC	MeOH	EG	DMC
5	56	41	26	28
100	56	41	27	29
1000	56	41	27	29

【0045】

【実施例5】実施例3において、原料組成としてエチレンカーボネート/メチルアルコール=1/5 (mol/mol) からなる原料を用いた以外は実施例3と同様の*

*方法によりエステル交換反応および分析を行った。その結果を表4に示した。

【0046】

【表4】

経過時間 (Hr)	転化率 (mol%)		収率 (mol%)	
	EC	MeOH	EG	DMC
5	78	26	54	55
100	79	26	54	55

【0047】

【比較例2】実施例3において硝酸亜鉛6水和物5.48gを水11.3gに溶解した硝酸亜鉛水溶液の代わりに、金属スズ1.18gを30重量%の硝酸水溶液25mlに溶解した水溶液を用いた以外は実施例3と同様の方法によりシリカゲルを担体とする酸化スズを得、比較触媒(1)とした。この担持型触媒の酸化スズ担持量は※

※10重量%、比表面積は111m²/gであった。

【0048】触媒(3)の代わりに比較触媒(1)を用いた以外は、実施例3と同様の方法によりエステル交換反応および分析を行った。その結果を表5に示した。

【0049】

【表5】

経過時間 (Hr)	転化率 (mol%)		収率 (mol%)	
	EC	MeOH	EG	DMC
5	6	3	0	0
30	6	3	0	0

【0050】

【比較例3】実施例3において硝酸亜鉛6水和物5.48gを水11.3gに溶解した硝酸亜鉛水溶液の代わりに、酢酸鉛2.78gを水16.0gに溶解した水溶液を用いた以外は実施例3と同様の方法によりシリカゲルを担体とする酸化鉛を得、比較触媒(2)とした。この担持型触媒の酸化鉛担持量は10重量%、比表面積は1

12m²/gであった。

【0051】触媒(3)の代わりに比較触媒(2)を用いた以外は、実施例3と同様の方法によりエステル交換反応および分析を行った。その結果を表6に示した。

【0052】

【表6】

経過時間 (H r)	転化率 (wt%)		収率 (モル%)	
	EC	MeOH	EG	DMC
5	35	18	4	6
30	34	17	4	5

【0053】

【比較例4】実施例3において硝酸亜鉛6水和物5.48gを水11.3gに溶解した硝酸亜鉛水溶液の代わりに、チタンテトライソプロピキド5.33gをエチルアルコール16mlに溶解した溶液を用いた以外は実施例3と同様の方法によりシリカゲルを担体とする酸化チタンを得、比較触媒(3)とした。この担持型触媒の酸*

*化チタン担持量は10重量%、比表面積は111m²/gであった。

【0054】触媒(3)の代わりに比較触媒(3)を用いた以外は、実施例3と同様の方法によりエステル交換反応および分析を行った。その結果を表7に示した。

【0055】

【表7】

経過時間 (H r)	転化率 (wt%)		収率 (モル%)	
	EC	MeOH	EG	DMC
5	15	8	1	1
30	15	7	1	1

【0056】

【比較例5】実施例3において硝酸亜鉛6水和物5.48gを水11.3gに溶解した硝酸亜鉛水溶液の代わりに、硝酸ジルコニル2水和物3.25gを水16gに溶解した水溶液を用いた以外は実施例3と同様の方法によりシリカゲルを担体とする酸化ジルコニウムを得、比較触媒(4)とした。この担持型触媒の酸化ジルコニウム※

※担持量は10重量%、比表面積は106m²/gであった。

【0057】触媒(3)の代わりに比較触媒(4)を用いた以外は、実施例3と同様の方法によりエステル交換反応および分析を行った。その結果を表8に示した。

【0058】

【表8】

経過時間 (H r)	転化率 (wt%)		収率 (モル%)	
	EC	MeOH	EG	DMC
5	27	15	3	4
30	27	14	3	4

【0059】

【比較例6】イオン交換樹脂としてDIAION PA-308(三菱化成社製 4級アンモニウム型強塩基性アニオン交換樹脂)を用い、前処理として、減圧下60℃で加熱し脱水した。

【0060】実施例3において触媒(3)の代わりに上

記イオン交換樹脂を用いたこと以外は実施例3と同様の方法によりエステル交換反応および分析を行った。その結果を表8に示した。

【0061】

【表9】

15

16

経過時間 (H r)	転化率 (t l %)		収率 (モル %)	
	EC	MeOH	EG	DMC
5	59	45	30	32
100	51	35	19	20

【0062】

【実施例6】攪拌機、温度計を取り付けたオートクレーブにエチレンカーボネート1モル(90g)、エチルアルコール2モル(92g)、実施例1の調製法により調製した触媒(1)18.2g(反応液の10重量%)を仕込んで加熱し、反応温度120℃にて3時間エステル交換を行った。

【0063】反応終了後、高速液体クロマトグラフにより反応組成物を分析した。その結果、エチレンカーボネート転化率57モル%、エチルアルコール転化率43モル%、ジエチルカーボネート収率30モル%、エチレングリコール収率29モル%であった。

【0064】

【実施例7】攪拌器、温度計を取り付けたオートクレーブにプロピレンカーボネート1モル(102g)、メチルアルコール1.25モル(40g)、実施例1の調製法により調製した触媒(1)7.1g(反応液の5重量%)を仕込んで加熱し、反応温度160℃にて5時間エステル交換反応を行った。

【0065】反応終了後、高速液体クロマトグラフにより反応液組成を分析した。その結果、プロピレンカーボネート転化率38モル%、メチルアルコール転化率44モル%、ジメチルカーボネート収率20モル%、プロピレングリコール収率17モル%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 常木 英昭

神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒川崎研究所内

